

säureanhydrid bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck in Maleinsäureanhydrid einerseits und Eisessig, resp. Chlorwasserstoff, resp. Bromwasserstoff andererseits zerfallen. Es scheint folglich eine Eigenschaft der Anhydride aller monosubstituirten Bernsteinsäuren zu sein bei der Destillation Maleinsäureanhydrid zu liefern.

### 136. O. Wallach: Ueber Oxaline und Glyoxaline.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

(Eingegangen am 15. März.)

In der letzten Mittheilung über die Oxaline ist angegeben worden<sup>1)</sup>, dass bei der Zersetzung des Oxaläthylins,  $C_6H_{10}N_2$ , durch glühenden Kalk Aethylen und eine mit dem Oxalmethylin isomere Base der Formel  $C_4H_6N_2$  auftritt. Ich hatte an diese Beobachtung die Erwartung geknüpft, es würde bei der Zerlegung des Oxalmethylins eine Base  $C_3H_4N_2$ , d. h. Glyoxalin sich bilden. Statt dessen war aber dieselbe bei 136—137° schmelzende, bei 266° siedende Base  $C_4H_6N_2$ , welche aus Oxaläthylin entsteht, aufgefunden worden. Ich schloss die Mittheilung dieser Thatsache mit den Worten:

»Wir wollen die bei 136—137° schmelzende Base  $C_4H_6N_2$  einstweilen als Paraoxalmethylin bezeichnen. Es ist nun interessant, dass noch eine Base von der einfachen Formel  $C_4H_6N_2$  bekannt, wenn auch bis jetzt hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften kaum untersucht ist, nämlich das Methylglyoxalin. Diese Beziehung, sowie Erwägungen, auf die an dieser Stelle nicht eingegangen werden kann, hatten uns anfangs hoffen lassen, unter den Spaltungsprodukten des Oxalmethylins dem Glyoxalin selbst zu begegnen. Jedenfalls ist es für uns nöthig, das Methylglyoxalin darzustellen und mit dem Oxalmethylin und Paraoxalmethylin zu vergleichen. Die nöthigen Vorarbeiten sind bereits in Angriff genommen.«

Während ich noch mit dem Gegenstande beschäftigt war, erschien nun eine sehr interessante Arbeit von H. Goldschmidt«. Derselbe berichtet durch Destillation von Dimethylglyoxalinoxidhydrat Methylglyoxalin erhalten zu haben und hebt hervor, dass diese Base grosse Aehnlichkeit mit dem von mir beschriebenen Oxalmethylin zeige. Ob beide Körper wirklich identisch seien, blieb noch unentschieden. Da nun Hr. Goldschmidt die Freundlichkeit hatte mir mitzuthemen, dass er den Gegenstand nicht weiter zu verfolgen beabsichtige, habe

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 424.

ich demselben weiter meine Aufmerksamkeit zugewendet und bin heute im Stande, die vorliegende Frage mit Bestimmtheit zu beantworten.

Die zu den Versuchen nöthige Menge Glyoxalin wurde nach der Vorschrift von Lubavin bereitet und bin ich Hrn. Dr. Dettmer für die mir dabei geleistete Hülfe verbunden. Eine wie es scheint recht vortheilhafte Anwendung des Lubavin'schen Verfahrens haben wir darin gefunden, dass die durch Umsetzung des Glyoxals mit Ammoniak erhaltene, zur Entfernung der Ammoniaksalze mit Kalk gekochte Masse nach dem vollständigen Eindampfen zur Trockene nicht durch Lösungsmittel erschöpft, sondern direkt aus kleinen Retorten der trockenen Destillation unterworfen wurde. Es gehen ausser Glyoxalin nur Wasser und unerhebliche Mengen von Fremdstoffen in das Destillat. Das Wasser wird aus dem Wasserbad im Vacuum von dem Glyoxalin abdestillirt und letzteres fraktionirt. Aus je ein Kilo käuflichem Aldehyd wurden auf diese Weise mehr als 40 g reinen, bei 89—90° schmelzenden und bei 263° siedenden Glyoxalins erhalten.

Um die Reinheit des Ausgangsmaterials zu controliren, habe ich aus dem Glyoxalin das Platinsalz dargestellt.

Das Salz krystallisirt in wasserhaltigen Prismen, die an der Luft allmählich verwittern und bei 100° ihr Wasser leicht abgeben. Für das trockene Salz  $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$  wurde

	Gefunden	Berechnet
Pt	35,73	35.95 pCt.

Ferner wurde Glyoxalin in das Chlorzinkdoppelsalz<sup>1)</sup>  $(C_3H_4N_2 \cdot HCl)_2ZnCl_2$  verwandelt. Es bildet dies Salz sehr lösliche Krystalle. Für das trockene Salz:

	Gefunden	Berechnet
Cl	41.23	41.10 pCt.

Zur Darstellung von Methylglyoxalin wurde nun Glyoxalin in etwas Aether gelöst und mit Jodmethyl versetzt.

Es findet bald starke Erwärmung der Flüssigkeit statt, welche sich in zwei Schichten sondert, deren untere das neue Produkt enthält. Nach Entfernung des Aethers wurde die rückbleibende dickliche Masse mit wenig Wasser aufgenommen und mit festem Aetzkali durchgeschüttelt. Es sondert sich über dem Kali ein basisches Oel ab, das abgehoben und ohne Weiteres destillirt wurde.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1844.

<sup>2)</sup> Diese Chlorzinkdoppelsalze sind für viele Basen sehr charakteristisch, namentlich auch für die Basen der Chinolinreihe, z. B. das Doppelsalz von Chinolinchlorhydrat und Chlorzink  $(C_9H_7N \cdot HCl)_2ZnCl_2$  krystallisirt prachtvoll und ist wegen seiner Schwerlöslichkeit zur Reinigung des Chinolins besonders geeignet.

Die bis 100° übergehenden Antheile rochen stark nach Aminen. Die Hauptquantität destillirte zwischen 190—200° über, ein anderer Theil höher bis über 260°.

Die grösste Menge der Flüssigkeit stellte bei der Rektification ihren Siedepunkt zwischen 197—199° ein und bestand aus Methylglyoxalin.

Die Eigenschaften der freien Base  $C_4H_6N_2$  stimmen ganz mit den von Hrn. Goldschmidt beschriebenen überein. Zur Charakterisirung derselben wurden folgende Verbindungen untersucht:

Das Platinsalz  $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2 Pt Cl_4$ . Dasselbe wurde in orangerothen Prismen erhalten, die bei 190—191° unter Aufschäumen zu einer gelbrothen Flüssigkeit schmolzen. Eine bei 13° gesättigte, wässrige Lösung enthielt 4.214 pCt. Platinsalz. Die Analyse ergab:

Gefunden	Berechnet
Pt 34.01	34.16 pCt.

Das Zinkdoppelsalz  $(C_4H_6N_2 \cdot HCl)_2 \cdot Zn Cl_2$ . In Wasser sehr lösliche Krystalle, die bei 128—131° schmelzen und aus Alkohol krystallisirt werden können. Aus alkoholischer Lösung fällt Aether das Salz aus.

Gefunden	Berechnet
Cl 37.79	38.07 pCt.

Die Verbindung der Base mit Cyanquecksilber. Diese Doppelverbindung — deren analoge für alle Oxaline sehr charakteristisch sind — erhält man durch Vermischen einer wässrigen Auflösung von Methylglyoxalin mit einer concentrirten Auflösung von Cyanquecksilber. Die Flüssigkeit erstarrt sofort zu einem Krystallbrei. Die abgesaugten Krystalle wurden in Alkoholäther gelöst und daraus in Form kleiner, glasglänzender Prismen erhalten, die bei 118° schmolzen.

Es wurde ferner aus dem Jodmethyl-Additionsprodukt der Base das Platinsalz  $(C_4H_6N_2 \cdot CH_3 Cl)_2 Pt Cl_4$  dargestellt. Die in sehr charakteristischen Blättern krystallisirende Verbindung schwärzt sich beim Erhitzen schon unterhalb 200° und schmolz bei 205—206° unter Aufblähen zu einer grünen Masse. Die Platinbestimmung ergab:

Gefunden	Berechnet
Pt 32.19	32.58 pCt.

Ein Vergleich des Methylglyoxalin und seiner eben beschriebenen Verbindungen mit dem Oxalmethylin und seinen entsprechenden Salzen zeigte nun eine so vollkommene Uebereinstimmung beider, dass an der Identität der Verbindungen nicht gezweifelt werden kann. Zur besseren Uebersicht stelle ich die Resultate der vergleichenden Untersuchung tabellarisch zusammen:

		Methylglyoxalin	Oxalmethylin
Freie Base $C_4H_6N_2$	{ Siedepunkt Spec. Gew.	197—199° 1.036	197—199° 1.036
Zinksalz ( $C_4H_6N_2$ · $HCl$ ) <sub>2</sub> $ZnCl_2$	Schmelzp.	128—131°	128—131°
Doppelsalz mit $Hg(CN)_2$	{ Form Schmelzp.	glänzende Prismen 118°	glänzende Prismen 118—119°
Platinsalz ( $C_4H_6N_2$ $HCl$ ) <sub>2</sub> $PtCl_4$ <sup>1)</sup>	{ Schmelzp.  Löslichkeit	schmilzt bei 190—191° unter Aufschäumen zu gelbrother Flüssigkeit  100 Theile wässriger Lö- sung enthalten bei 13° 4.214 Theile Salz <sup>2)</sup>	schmilzt bei 190—191° unter Aufschäumen zu gelbrother Flüs- sigkeit  100 Theile wässriger Lösung enthalten bei 13° 4.184 Theile Salz <sup>2)</sup>
Platinsalz ( $C_4H_6N_2$ · $CH_3Cl$ ) <sub>2</sub> $PtCl_4$ <sup>1)</sup>		schwärzt sich unter 200°, schmolz bei 205—206° unter Aufschäumen zu einer grünen Masse	schwärzt sich unter 200°, schmolz bei 202—203° unter Aufschäumen zu einer grünen Masse

Nachdem die Identität von Oxalmethylin mit Methylglyoxalin erwiesen worden ist, gewinnt natürlich die Frage nach der Constitution dieser Basen, beziehungsweise der des Glyoxalins erhöhtes Interesse.

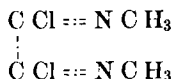
Nach allen Beobachtungen, welche ich über die Bildung der Oxaline im Speciellen und über das Verhalten der Säureamid- und -imidchloride im Allgemeinen gemacht habe, ist es am wahrscheinlichsten, dass das Chloroxalmethylin sich aus dem Imidchlorid<sup>3)</sup>,

<sup>1)</sup> Die Krystallform beider Paare von Platinsalzen ist dem Augenschein nach nicht zu unterscheiden. Trotzdem die Krystalle gut ausgebildet scheinen, waren aber die Flächen, nach freundlicher Angabe von Dr. Bodewig, nicht gut genug entwickelt, um eine sichere Messung zu erlauben. Doch deuten die erreichten krystallographischen Daten auch auf eine Identität hin.

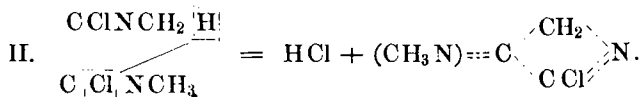
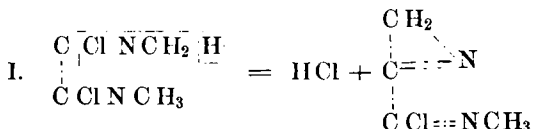
<sup>2)</sup> Die wässrige Lösung zersetzt sich beiläufig bei langsamem Eindampfen auf dem Wasserbade etwas unter Abscheidung schwer löslicher Produkte.

<sup>3)</sup> Das Verhalten der Kamphersäureamide macht allerdings auf die Möglichkeit aufmerksam, dass sich aus Dimethyloxamid und Phosphorpentachlorid

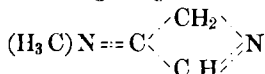
im ersten Schritt  $\begin{array}{c} CCl_2 \cdots NCH_3 \\ \vdots \\ C \equiv NCH_3 \end{array}$  bilden könnte. Für das Chloroxalmethylin



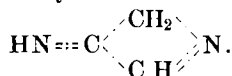
durch Abspaltung von 1 Molekül Salzsäure bildet. Für diese Salzsäureabspaltung kann man sich nur zwei Möglichkeiten denken und je nachdem kommt man zu folgenden 2 Formeln für das Chloroxalmethylin:



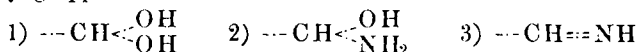
Nun ist aber die Formel I für das Chloroxalmethylin kaum denkbar, weil in ihr die Gruppe  $(\text{C Cl} \equiv \text{N CH}_3)$ , d. h. eine Imidchloridgruppe vorkommt, für die man eine grosse Beweglichkeit des Chloratoms erwarten müsste, während das Chlor in den gechlorten Oxalinen bekanntlich sehr fest gebunden ist. Verwirft man aus diesem Grunde Formel I, so bleibt für das Oxalmethylin (= Methylglyoxalin) — unter der wohl richtigen Voraussetzung, dass bei dem Austausch von Chlor gegen Wasserstoff keine Umlagerung stattfindet — einzig die Formel:



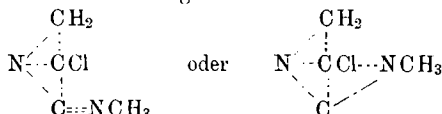
und für das zugehörige Glyoxalin demnach die Formel:



Wie sich ein Körper dieser Formel aus dem Glyoxal  $\begin{array}{c} \text{COH} \\ | \\ \text{COH} \end{array}$  mit Ammoniak bilden könnte, ist auch verständlich, wenn man bedenkt, dass bei gleichzeitiger Gegenwart von Wasser und Ammoniak die Aldehydgruppe  $\text{---COH}$  in

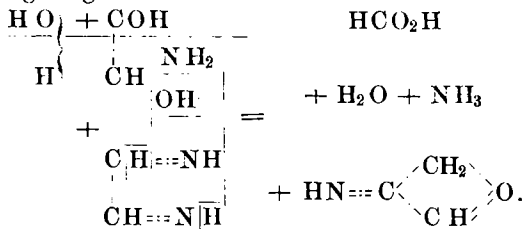


würden sich dann die Formeln ergeben:



Weder der Vorgang noch die Formeln haben aber viel Wahrscheinlichkeit für sich.

überzugehen vermag. Aus 2 Molekülen Glyoxal würde in Folge einer normalen Aldehydcondensation und unter Austritt von Ameisensäure (die bei der Bildung von Glyoxalin bekanntlich auftritt) in einer Weise Glyoxalin entstehen können, die durch nachstehende Formeln wohl deutlich genug ausgedrückt wird:

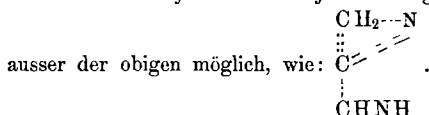


Eine andere Frage ist aber die, ob das bekannte Glyoxalin in so einfacher Beziehung zum Methylglyoxalin (Oxalmethylin) steht wie eben angenommen wurde. Hr. Goldschmidt hat neulich die Ansicht ausgesprochen, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf Glyoxalin ein von dem erst beschriebenen verschiedenes Methylglyoxalin entstünde<sup>1)</sup>.

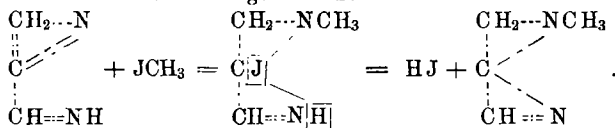
Diese Verhältnisse bedürfen also noch einer Untersuchung, um so mehr, als die Natur des früher erwähnten Paraoxalmethylins, das nach

<sup>1)</sup> Mir ist es bisher nicht möglich gewesen, durch Einwirkung von Jodmethyl auf Glyoxalin zu einem einheitlichen Körper zu gelangen. Lässt man 2 Moleküle eines Alkyljodids auf Glyoxalin einwirken, so bleibt immer ein beträchtlicher Theil des Jodids unverbraucht. Bei Anwendung von Jodmethyl entsteht ein Syrup, der Krystalle absetzt. Diese Krystalle fand ich aus jodwasserstoffsauerm Glyoxalin bestehend, denn mit Chlorsilber umgesetzt, und dann mit Platinchlorid behandelt, entstand ein wasserhaltiges Platinsalz, das nach dem Entwässern 35.52 pCt. Platingehalt zeigte. Die nicht krystallisirenden Antheile gaben, entsprechend behandelt, ein anderes Platinsalz, das ich in noch nicht genügend reinem Zustande unter Händen hatte, um mich über die Verschiedenheit oder Identität dieses Salzes mit dem aus Methylglyoxalinchlormethyl aussprechen zu können.

Für das Glyoxalin sind ja allerdings sehr wohl verschiedene Formeln



Auch diese kann man sehr gut aus Glyoxal ableiten und die vorstehende Formel z. B. würde eine Atomverschiebung bei der Addition von Jodmethyl erklärlich erscheinen lassen in folgender Art:



den bisherigen Versuchen eine primäre oder sekundäre Base zu sein scheint und höher schmilzt und eben so hoch siedet als Glyoxalin, noch unaufgeklärt ist.

Während diese Punkte weiterer Arbeit vorbehalten bleiben müssen, habe ich eine andere Frage sogleich zu erledigen gesucht.

Obgleich die Identität von Methylglyoxalin und Oxalmethylin [es wird beiläufig sehr zweckmässig sein, beide Namen vorläufig als gleichberechtigt neben einander bestehen zu lassen, schon um die Quelle, aus der die Base stammt, nicht immer besonders angeben zu müssen] nachgewiesen ist, muss man nämlich, wenn die oben gegebene Auffassung der Constitution nicht ganz irrig ist, erwarten, dass ihre auf verschiedenem Wege gewonnenen, zugehörigen, höheren Homologen wieder verschieden von einander sind, also Oxaläthylin,  $C_6H_{10}N_2$ , z. B. wird nicht identisch sein können mit Propylglyoxalin,  $C_6H_{10}N_2$  u. s. f. Die nachstehenden Versuche bestätigen diese Voraussicht.

#### Propylglyoxalin, $C_6H_{10}N_2$ .

Glyoxalin wurde mit überschüssigem Propylbromid erwärmt. Die anfangs klare Lösung scheidet sich schnell in zwei Schichten. Nach Entfernung des überschüssigen Propylbromids wurde der in Wasser sehr lösliche Rückstand mit Kali versetzt, das sich sofort abscheidende Oel abgehoben und destillirt. Bis  $200^{\circ}$  ging nur wenig über. Diese Flüssigkeit riecht nach Aldehyd und nach Aminen und es konnte ein Gehalt an Propylamin in derselben sehr leicht dadurch nachgewiesen werden, dass beim Schütteln mit etwas Oxaläther sich alsbald blättrige, bei  $162 - 163^{\circ}$  schmelzende Krystalle von Dipropylloxamid abschieden.

Die über  $200^{\circ}$  siedende Flüssigkeit enthielt das Propylglyoxalin. Diese Base siedet bei  $219 - 223^{\circ}$ , ist mischbar mit Wasser und hat bei  $16^{\circ}$  ein spezifisches Gewicht von 0.967.

Das Platinsalz,  $(C_6H_{10}N_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$ , krystallisirt in Blättern oder in Prismen und ist in heissem Wasser löslich.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.93	31.14 pCt.

Mit dem gleich zusammengesetzten Oxaläthylin,  $C_6H_{10}N_2$ , hat, abgesehen von ihrem um  $10^{\circ}$  höheren Siedepunkt, das freie Propylglyoxalin noch einige Aehnlichkeit in den physikalischen Eigenschaften. Das chemische Verhalten ist ein anderes. So konnte das Propylglyoxalin mit Silbernitrat, Chlorzink, Quecksilbercyanid und anderen Salzen, welche mit Oxaläthylin schön krystallisirende, charakteristische Verbindungen geben, nicht zu gut definirbaren Körpern vereinigt werden.

Amylglyoxalin,  $C_8H_{14}N_2$ .

Diese Base erhält man sehr glatt und leicht, wenn man Glyoxalin einige Minuten mit Bromamyl kocht, das überschüssige Bromamyl mit Wasserdämpfen fortreibt, zu der rückständigen, klaren Flüssigkeit Kali fügt und das abgeschiedene Oel rektificirt.

Das Amylglyoxalin siedet zwischen  $240-245^{\circ}$ , ist nicht mischbar mit Wasser, aber löslich in verdünntem Alkohol, es hat bei  $18^{\circ}$  ein specifisches Gewicht von 0.94.

Das Platinsalz,  $(C_8H_{14}N_2 \cdot HCl)_2 PtCl_4$ , ist in kaltem Wasser und Alkohol so gut wie unlöslich. Aus heisser, alkoholischer Salzsäure krystallisirt es in Blättern.

	Gefunden	Berechnet
Pt	28.49	28.63 pCt.

Das salzsaure Salz ist sehr löslich in Wasser.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base unter Erwärmung zu einem sehr löslichen Körper. Mit Quecksilberchlorid giebt die alkoholische Lösung einen in Salzsäure sehr leicht löslichen, weissen Niederschlag.

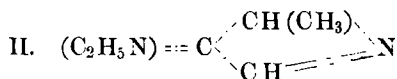
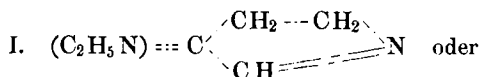
Mit dem isomeren Oxalpropylin,  $C_8H_{14}N_2$ , hat schon die freie Base absolut keine Aehnlichkeit.

Die Abstufung in den Eigenschaften jener Basenreihen der Oxaline und der Glyoxaline lässt die nachfolgende Tabelle hervortreten. Interessant ist es, dass in den beiden Reihen das specifische Gewicht mit wachsendem Molekulargewicht fällt.

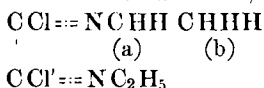
	Oxaline	Glyoxaline
	Siedepunkte	
$C_4H_8N_2$	197—199 $^{\circ}$	
$C_6H_{10}N_2$	212—213 $^{\circ}$	219—223 $^{\circ}$
$C_8H_{14}N_2$	229—230 $^{\circ}$ (löslich in Wasser)	240—245 $^{\circ}$ (unlöslich in Wasser)
	Specifische Gewichte	
$C_4H_8N_2$	1.036	
$C_6H_{10}N_2$	0.9820	0.9670
$C_8H_{14}N_2$	0.9520	0.940

Während die Constitution des Propyl- und Amylglyoxalins unmittelbar aus der des Methylglyoxalins sich ergibt, liegt die Sache

anders beim Oxaläthylin und Oxalpropylin. Nimmt man selbst die oben für das Oxalmethylin aufgestellte Formel als sicher stehend an, so würde bei analoger Bildungsweise dem Oxaläthylin immer noch die Formel



zukommen können, je nachdem man annimmt, dass das Imidchlorid



das mit a und b bezeichnete Wasserstoffatom mit Cl' verliert, um in die Base überzugehen.

Diese Frage, ob die höheren Oxaline sich in ihrer Constitution wesentlich vom Oxalmethylin unterscheiden (wie Formel I für das Oxaläthylin angiebt)<sup>1)</sup>, oder ob sie wirkliche Homologe desselben sind (wie Formel II ausdrückt), dürfte sich entscheiden lassen, wenn man zur Synthese eines Oxalins von einem Amid mit tertiärem Kohlenstoffradikal ( $\text{R}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}_2$ ) ausgeht.

### 137. H. Schulz: Ueber die Einwirkung von Säurechloriden und Bromiden auf Chinone.

[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 16. März.)

Die Einwirkung von Säurechloriden resp. Bromiden auf Chinone ist noch sehr wenig untersucht worden; es liegen in dieser Beziehung nur die Versuche von Graebe<sup>2)</sup> über die Einwirkung von Chloracetyl auf Tri- und Tetrachlorchinon vor; die Chinone selbst sind nicht untersucht worden. Es schien mir nun nicht ohne Interesse zu sein, eine Reihe derartiger Versuche anzustellen, einerseits um die eintretenden Reaktionen genauer zu ermitteln, andererseits um festzustellen, ob die bekannteren Chinone sich jenen Reagentien gegenüber gleich verhalten.

Die Versuche sind zunächst mit Benzo- und Thymochinon durchgeführt worden und sollen noch auf die Naphtochinone und auf Phenanthrenchinon ausgedehnt werden; es hat sich dabei er-

<sup>1)</sup> Vergl. auch diese Berichte XIV, 524.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. 146, 13.